

⑨日本国特許庁
特許公報

⑩特許出願公告

昭53-10539

⑪Int.Cl.²

C 23 F 11/04
C 23 F 11/16
C 23 G 1/06

識別記号

⑫日本分類

12 A 82
12 A 12

庁内整理番号

7511-42
7371-42

⑬公告

昭和53年(1978)4月14日

発明の数 1

(全 12 頁)

1

2

⑭金属の腐食抑制剤

⑮特 願 昭 4 7 - 7 4 7 4 7

⑯出 願 昭 4 7 (1 9 7 2) 7 月 2 6 日

特許法第30条第1項適用

(1) 日刊工業新聞昭和47年1月27日第13頁に発表

(2) 染織経済新聞昭和47年2月2日第6頁に発表

(3) 有機合成化学協会発行「有機合成化学」第30巻第3号(昭和47年3月1日)本文裏第9頁に発表

(4) 日本化学会発行「化学と工業」第25巻第4号(昭和47年4月1日)第55頁に発表

(5) 高分子学会発行「高分子」第21巻第5号(昭和47年5月1日)に発表

(6) 化学工業日報昭和47年6月22日第2頁に発表

(7) 日本化学会発行「化学と工業」第25巻第7号(昭和47年7月1日)第27頁に発表

(8) 白石工業株式会社発行「ポリマーの友」第100号(昭和47年7月1日)第441~447頁に発表

(9) 染織経済新聞昭和47年7月12日第3頁に発表

公 開 昭 4 9 - 3 2 8 3 5

⑰昭 4 9 (1 9 7 4) 3 月 2 6 日

⑱発 明 者 原田享

郡山市富久山町福原字福島1

同 春日正美

郡山市富久山町福原字塩島1

同 加藤正

郡山市富久山町福原字猪田27

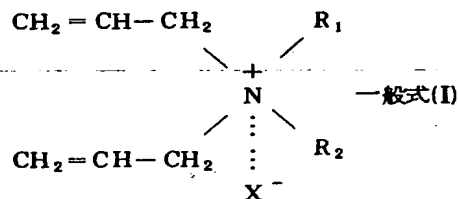
⑲出 願 人 日東紡績株式会社


福島市郷野目字東1

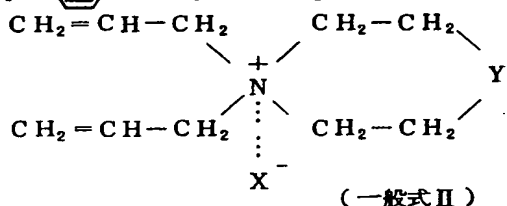
⑳代 理 人 弁理士 浅村皓 外3名

㉑特許請求の範囲

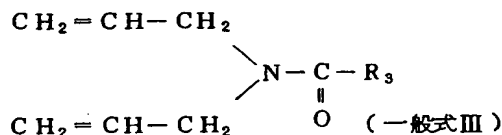
1 次の一般式(I)から(V)(ただし一般式(V)には一般式(V-1)~(V-4)が包含される)で表される化合物の1種またはそれ以上と二酸化イオンとの2元又は多元共重合によつて得られるポリスルホン化合物を主成分とする金属の腐食抑制剤:



〔式中R₁、R₂は同一または相互に異なる基で水素、炭素数1~18までの直鎖または分枝アルキル基、アリール基(Aryl)アラルキル基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、シアノメチル基、2-シアノエチル基、2-スルホエチル基、スルホプロピル基、2-ハイドロオキシエチル基、3-クロロ、2-ハイドロオキシプロピル基、アリル基(allyl)、プロパルギル基(propargyl) αまたはβ-ナフトメチル基であり、XはCl、Br、I、HCOO、CH₃COO、H₂PO₄、HSO₄、HSO₃、CH₃SO₄、CH₃--SO₃、HOCH₂COO⁻である〕、



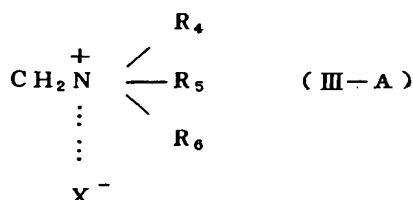
〔式中YはCH₂、又はO
Xは(I)に同じ〕、



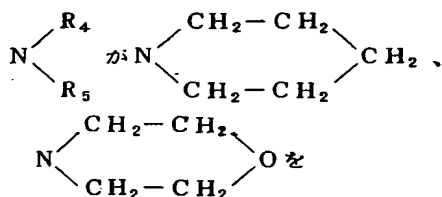
〔式中、R₃はH、炭素数1~12までの直鎖また

3

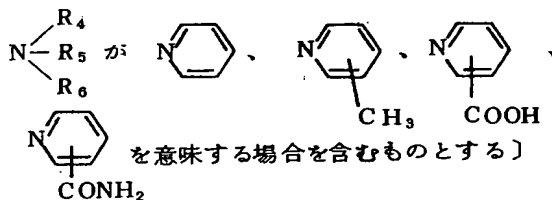
は分枝アルキル基、ハイドロキシメチル基、2-ハイドロオキシエチル基、3-ハイドロオキシプロピル基、4-ハイドロオキシブチル基、 NH_2 、クロメチル基および次の一般式(III-A)または(III-B)で表される基である。



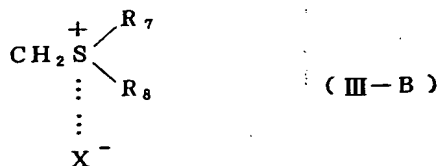
{(III-A)中 R_4 、 R_5 、 R_6 は同一または相互に異なる基であつてH、炭素数1~12までの直鎖又は分枝アルキル基、アラルキル基、2-ハイドロオキシエチル基を示し、更に



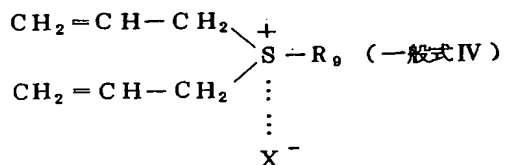
意味する場合、および



又Xは一般式(I)に同じである}



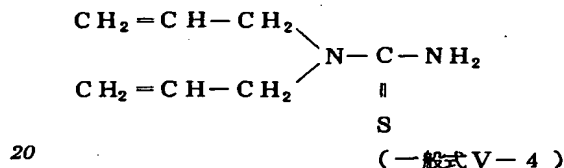
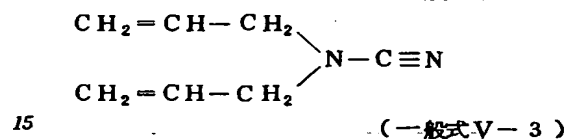
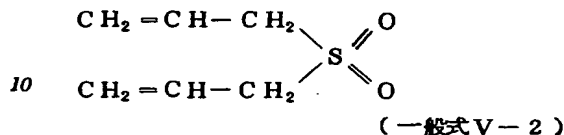
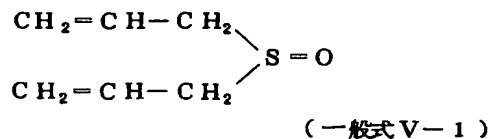
{(III-B)中 R_7 、 R_8 は同一または相互に異なる基であつて炭素数1~6までの直鎖又は分枝アルキル基、アラルキル基、2-ハイドロオキシエチル基を示す、又Xは一般式(I)に同じである}



(ここで R_9 はH、炭素数1~18までの直鎖およ

4

び分枝アルキル基、アラルキル基、2-ハイドロオキシエチル基、アリル基、プロパルギル基を表す。Xは一般式(I)に同じ]、



発明の詳細な説明

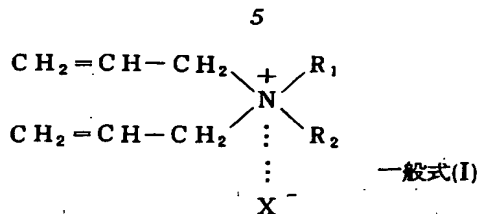
この発明は水中、塩類水溶液中、無機または有機酸水溶液中における金属の腐食抑制剤に関するものである。

各種の冷却装置の冷却水の循環系統における冷却水中の溶存酸素や炭酸ガス、更に溶存塩類による鋼材の腐食は大きな問題であり、これに対する多くの腐食抑制法が提案されて来た。

また蒸発缶やボイラーなどの内部に付着した垢の除去やメツキなどの前処理として行なわれる、金属表面の希酸による洗滌の際に使用酸液による金属本体の腐食を抑制するための各種の抑制剤が提案されて来た。

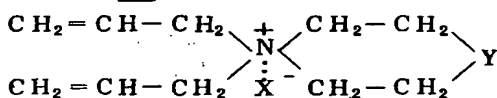
更に又金属とくに鉄鋼の酸洗において、鉄鋼の相失を抑え、酸消費量を少なくし、表面の仕上りを美しくするために、各種の抑制剤が提案されている。

この発明は次の(I)~(V)[ただし一般式(V)には一般式(V-1)~(V-4)が包含される]の一般式で表される化合物の1種またはそれ以上と二酸化イオウとの2元又は多元共重合によつて得られるポリスルホン化合物を、主成分とする金属の腐食抑制剤に関するものである。



式中 R_1 、 R_2 は同一または相互に異なる基で水素、炭素数1~18までの直鎖または分枝アルキル基、アリール基(Aryl)アラルキル基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、シアノ・メチル基、2-シアノエチル基、2-スルホエチル基、スルホプロピル基、2-ヒドロキシエチル基、3-クロロ、2-ヒドロキシプロピル基、アリル基(allyl)、プロパルギル基(Propargyl)、 α 、または β -ナフトメチル基であり、 X は Cl 、 Br 、 I 、 HCOO 、 CH_3COO 、 H_2PO_4 、 HSO_4 、 HSO_3 、 CH_3SO_4 、

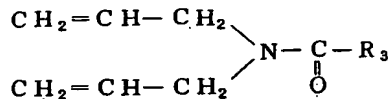
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3$ 、 $\text{HOCH}_2\text{COO}^-$ である。



(一般式II)

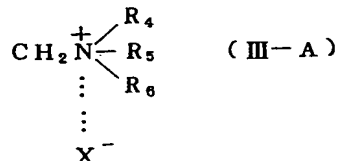
Y は CH_2 、又は O

X は(I)に同じ、

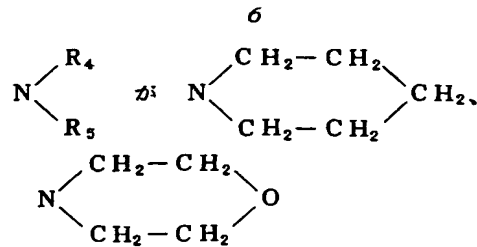


(一般式III)

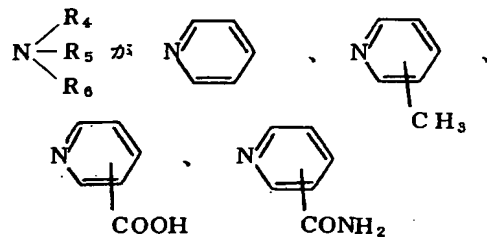
R_3 は H 、炭素数1~12迄の直鎖または分枝アルキル基、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、 NH_2 、クロロメチル基および次の一般式(III-A)または(III-B)で表される基である。



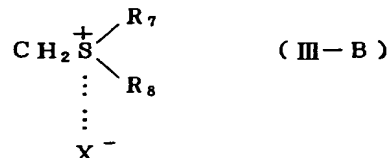
(III-A)中 R_4 、 R_5 、 R_6 は同一または相互に異なる基であつて H 、炭素数1~12までの直鎖又は分枝アルキル基、アラルキル基、2-ヒドロキシエチル基を示し更に



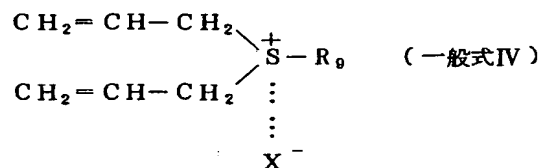
を意味する場合、および



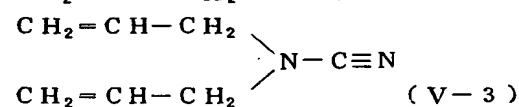
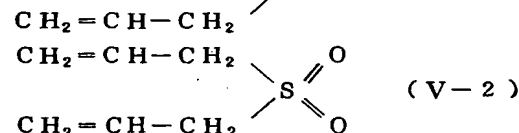
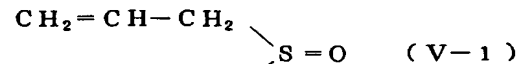
15 を意味する場合も含むものとする。又 X は一般式(I)に同じである。



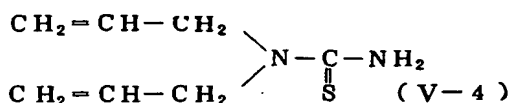
(III-B)中 R_7 、 R_8 は同一または相互に異なる基であつて炭素数1~6までの直鎖又は分枝アルキル基、アラルキル基、2-ヒドロキシエチル基を示す。又 X は一般式(I)に同じである。



ここで R_9 は H 、炭素数1~18迄の直鎖および分枝アルキル基、アラルギル基、2-ヒドロキシエチル基、アリル基、プロパルギル基を表す。 X は一般式(I)に同じ。



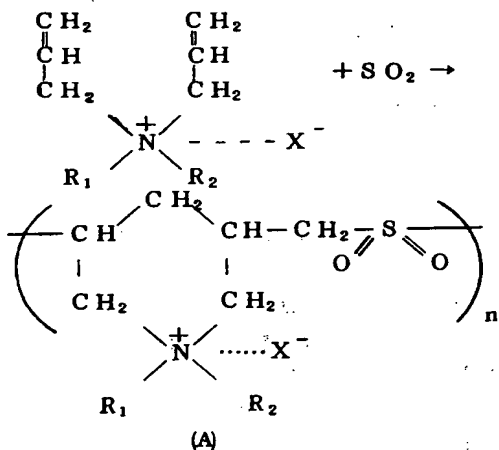
7



これらのI~Vに示した化合物はすべて1, 6 ジエン型の不飽和化合物であり、これらと二酸化イオウとは一般に容易に共重合して1対1の環化共重合体であるポリスルホンを生成する。そしてこれらポリスルホンの多くは本発明者によつて既に造られている。

〔日特公昭41-14587、45-343、45-37033、日本化学会第26春季年会、講演予稿集IV、1820頁(1972)〕

例えば一般式(I)で表される化合物と二酸化イオウとを共重合させると次の構造(A)のポリスルホンが得られる。



水系溶液中での金属の腐食はその溶液の種類すなわち、水中に溶けている物質、温度、金属の種類などによつてそれぞれ異なり、例えば工業用水中では金属を腐食させる主な原因は水中に溶存している酸素や炭酸ガスであると考えられており、酸洗溶液では、いうまでもなく酸である。そして腐食の原因となる物質が異なればそれに対応して有効な腐食抑制剤も異なり、腐食液は同じでも温度が異なれば有効な抑制剤が異なる。この他酸洗浴中に加える抑制剤では、脱スケール速度を低下させないことや仕上り面が綺麗なこと、更に抑制剤の浴中での溶解性や安定性がよいことなど多くの条件を満たさなければならない。この意味から腐食抑制剤は「Tailor Mode」でなければならない。

さて本発明で用いられるポリスルホン化合物は金属防食剤として次のような一般的特長を持つて

8

いる。

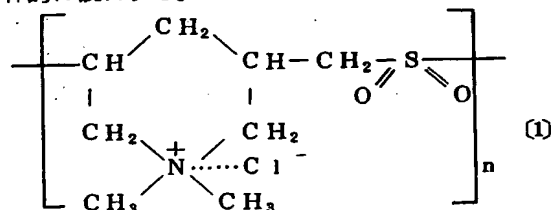
1) 防食剤として用いられている物は普通低分子化合物が多いが本発明で用いられるポリスルホンはいうまでもなく高分子化合物である(いままで高分子化合物も一部用いられており高分子化合物は同じ官能基を含む低分子化合物に比べて極めて少量で同一の防食効果を示すことが知られている)。

2) 本発明で用いられるポリスルホン化合物は非常に多くの一群の化合物であり、その基本骨格は共通でもその側鎖が異なつた各種の化合物が含まれる。更に前述の一般式(I)~(V)で表される化合物の内任意の2種またはそれ以上と二酸化イオウとを共重合させて多元共重合体とすることが出来るので、一つの分子中に異なつた2種またはそれ以上の官能基を持つた抑制剤が得られる。従つて各腐食環境に応じてそれに適したポリスルホンを選ぶことができる。

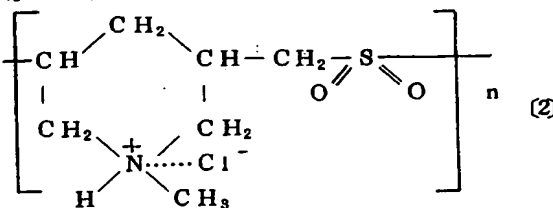
3) ポリスルホン化合物は酸中では極めて安定である。従つて鉄鋼の酸洗その他酸中で使用する場合防食効果が長時間持続する。

本発明のポリスルホン化合物の腐食浴中への添加量はその種類、腐食環境によつて異なるが、一般に極めて少量でよく、腐食浴に対し1 ppm 添加してもかなりの防食効果が得られるが、普通は5 ppm 以上の濃度で用いられる。

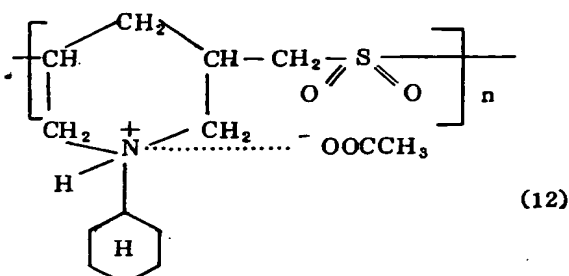
前述の如く本発明に含まれるポリスルホン化合物は非常に数が多いが、その中で代表的な次の30種の物についてその防食効果を実施例中で具体的に説明する。



(ジメチル、ジアルルアンモニウムクロライド-SO₂-共重合体) N/10 NaCl中、30℃で求めた η_{inh} = 0.12 (以下同じ)

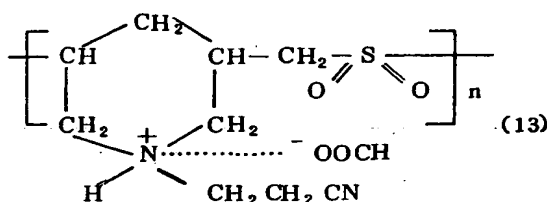


11



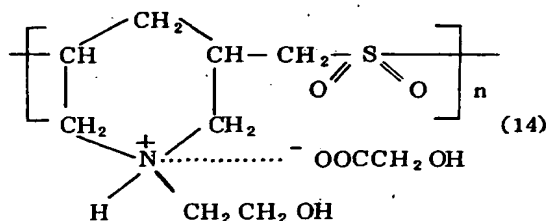
シクロヘキシル、ジアリルアミン酢酸塩-SO₂-共重合体

$\eta_{inh} = 0.08$



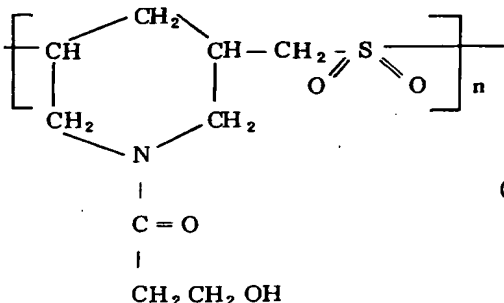
N-(シアノエチル)-ジアリルアミンギ酸塩-SO₂-共重合体

$\eta_{inh} = 0.06$



2-ハイドロオキシエチル、ジアリルアミングリコール酸塩-SO₂-共重合体

$\eta_{inh} = 0.06$

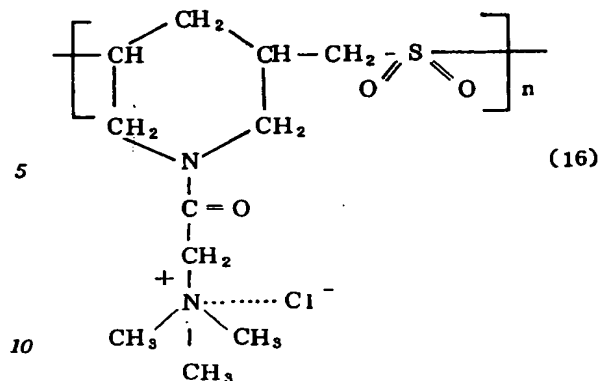


ジアリル・ハイドロオキシプロピオン酸アミド-SO₂-共重合体、

DMSO中30℃で求めた極限粘度

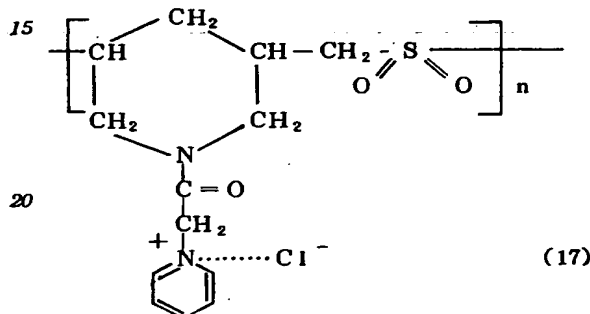
$[\eta] = 0.64$

12



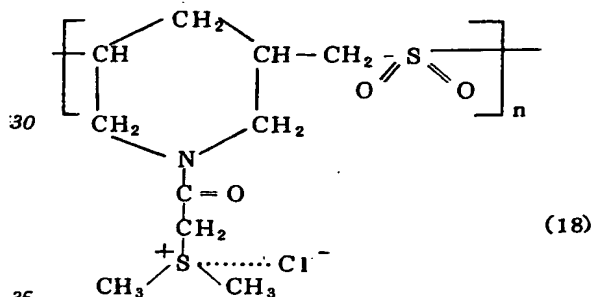
ジアリルアミノカルボメチル、トリメチルアンモニウムクロライド-SO₂-共重合体

$\eta_{inh} = 0.45$



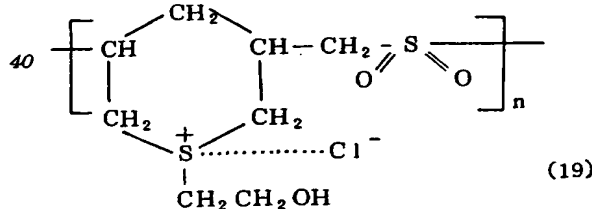
ジアリルアミノカルボメチル、ピリジニウムクロライド-SO₂-共重合体

$\eta_{inh} = 0.26$



ジアリルアミノカルボメチル、ジメチルスルホニウムクロライド-SO₂-共重合体

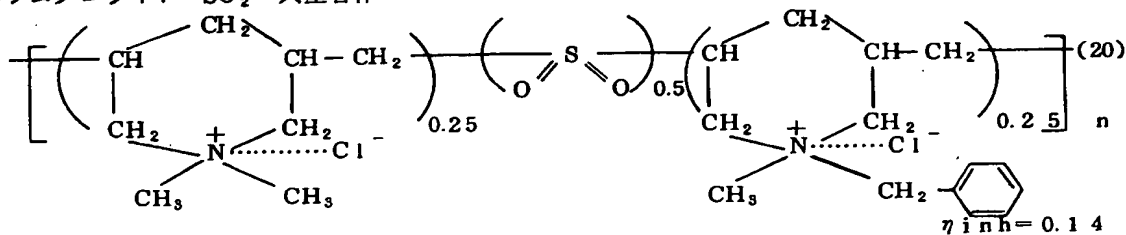
$\eta_{inh} = 0.32$



13

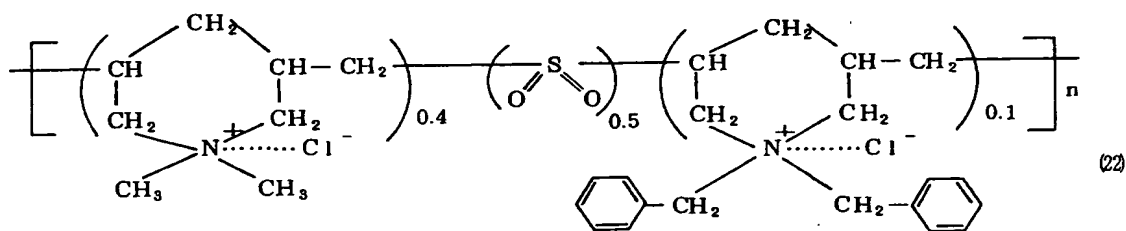
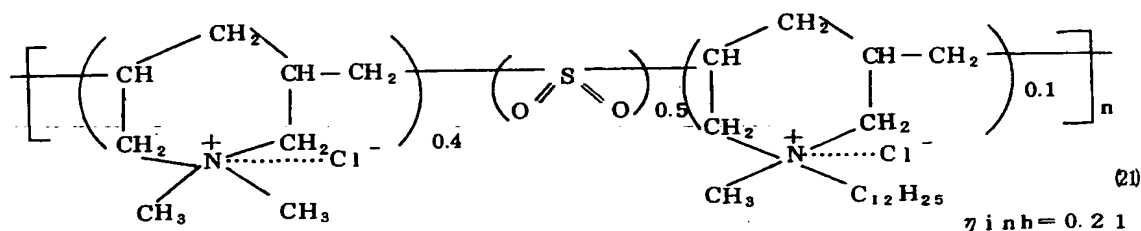
14

2-ハイドロオキシエチル、ジアルキル-スルホニウムクロライド-SO₂-共重合体 * $\eta_{inh} = 0.08$

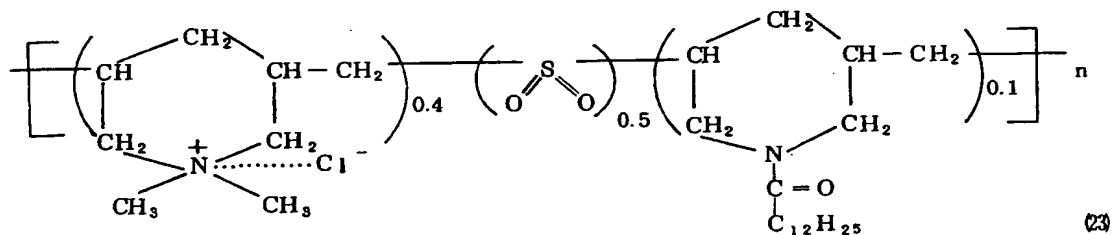


() の右下の数字は各構成成分の大体のモル分率を表す。(以下同じ)

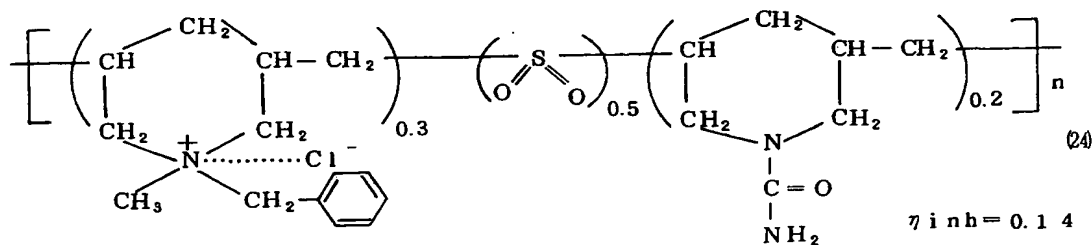
$\eta_{inh} = 0.08$



$\eta_{inh} = 0.09$



$\eta_{inh} = 0.14$

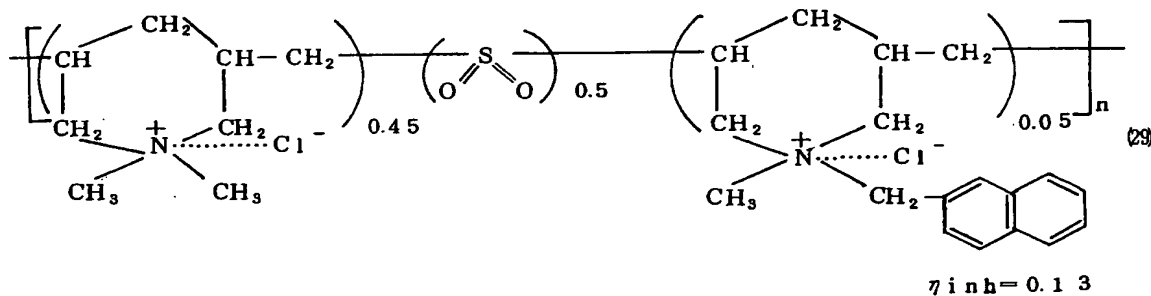
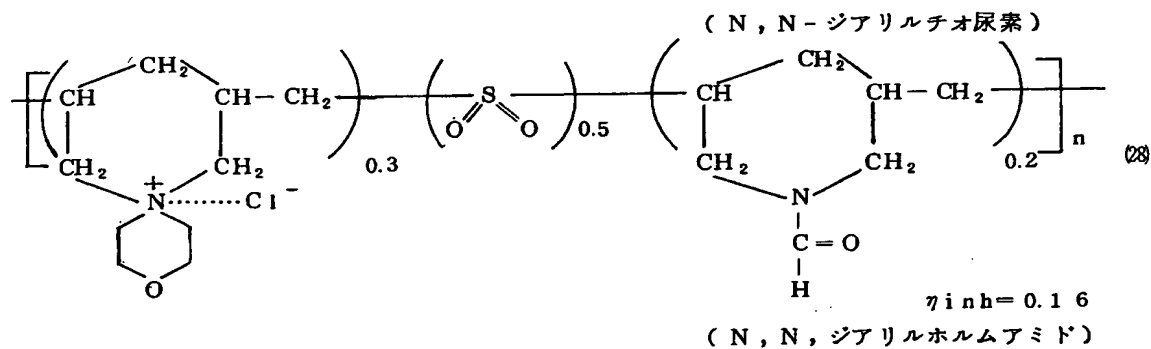
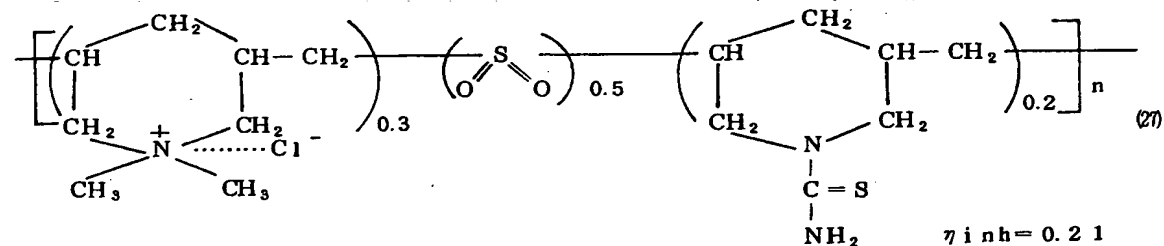
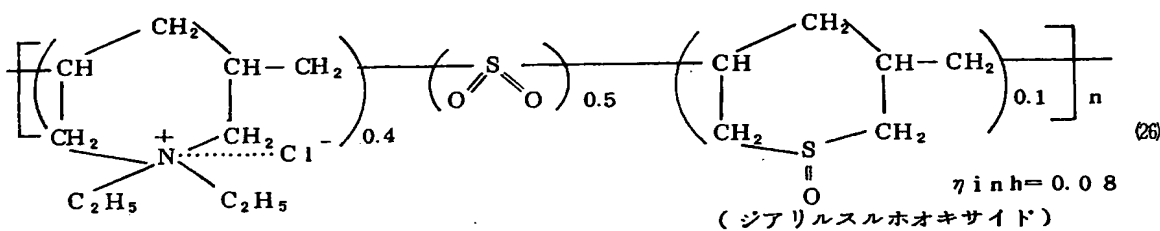
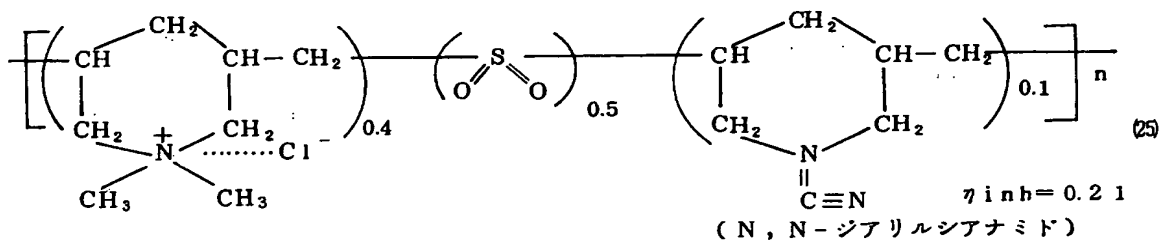


$\eta_{inh} = 0.14$

(N, N-ジアルキル尿素)

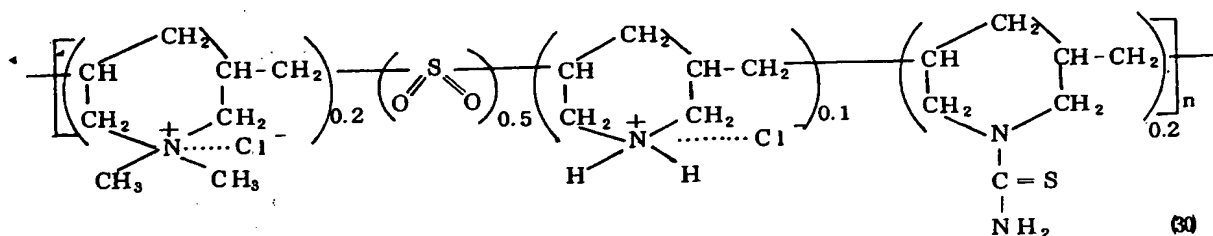
15

16



17

18



(1)~(9)の構造のこれらポリスルホン化合物は、
本発明者等によつて既に明らかにされている方法
〔日特公昭41-14587、昭45-343、
昭45-37033、昭46-31842、日本
化学会第26春季年会、講演予稿集IV 1820
頁(1972)〕またはそれに準ずる方法によつ
て製造することができる。但し本発明で用いられ
るこれらポリスルホンは一般に重合度は小さくて
よく、重合度50以上の物は特に必要としないの
で、製造の際に水を溶媒として共重合するのが普
通である。

☆ 以下実施例に従つて説明するが本発明は以下の
実施例に限定されるものでないことはいうまでも
ない。

実施例 1

本実施例では水道水中における軟鋼片の腐食に
対する本発明の防食剤の性能について説明する。

試験片として磨き軟鋼板(JIS、G-3-1-4-1-
SPCCB 80×20×1mm)を用い、水道水中
20℃、100時間静置試験を行い、防食剤の効
果を調べた。結果を第1表にまとめて示す。表中

☆ 腐食抑制率は次の算式によるものである。

$$\frac{\text{腐食抑制剤無添加の腐食度} - \text{腐食抑制剤添加の腐食度}}{\text{腐食抑制剤無添加の腐食度}} \times 100 = \%$$

第 1 表

腐食抑制剤 } ポリスルホン	ポリスルホン (1)	" (4)	" (8)	" (12)	" (17)	" (18)	" (21)	" (22)	" (24)	" (26)	" (29)
添加量 ppm	10	10	10	10	10	10	10	10	5	10	5
腐食抑制率 %	82.4	88.4	96.5	82.5	96.5	95.3	92.6	89.5	95.4	89.5	92.4

試驗片：磨き軟鋼板（JIS、G3141-SPCCB 80×20×1）
腐食液：水道水、液量：鋼板1cm²当り5 c.c.、20℃、100時間静置

实施例 2

実施例 1 と同様の試験片を用い水道水中、振とう下は 50℃で 100 時間腐食処理を行い、ポリ※

※スルホンの防食効果を調べた。結果を第2表にまとめて示す。

第 2 表

腐食抑制剤	ポリスルホン (2)	" (4)	" (6)	" (8)	" (11)	" (13)	" (15)	" (16)	" (19)	" (20)	" (22)
添加量 ppm	60	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
腐食抑制率%	91.4	91.5	92.4	94.1	90.8	88.6	89.4	93.5	94.6	91.5	92.0

試験片：磨き軟鋼板（JIS、G3141-SPCCB 80×20×1）
腐食液：水道水、液量：鋼板1cm²当り5c.c、50°±2℃、100時間振とう

20

☆で100時間腐食処理を行いポリスルホンの防

第 3 表

腐食抑制剤	ポリスルホン (17)	" (18)	" (20)	" (20)	" (21)	" (22)	" (23)	" (25)	" (27)	" (28)	" (29)
添加量 ppm対液	5	10	10	10	5	2	5	5	5	5	2
腐食抑制率%	98.4	90.6	94.5	98.2	94.5	93.5	94.4	92.8	93.9	96.4	95.8

$$\left(\begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} \right)_n$$

$\begin{array}{c} + \\ | \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \cdots \text{Cl}^-$

◎時間腐食処理を行いポリスルホンの防食効果を調

第 4 表

腐食抑制剤	ポリス ルホン (17)	" (18)	" (19)	" (20)	" (21)	" (24)	" (26)	" (27)	" (28)	" (29)	" (30)
添加量 ppm対液	5	10	10	10	10	10	5	10	5	5	5
腐食抑制率	96.9	98.6	96.5	98.2	94.6	95.4	94.6	93.1	94.2	95.6	96.4

腐食液：10%塩酸、液量：鋼板1cm²当り5c.c.、50℃2時間

の防食効果を調べた。結果を第 5 表にまとめて示

す。

20℃ 100時間腐食処理を行い、ポリスルホン

第 5 表

腐食抑制剤	ポリスルホン (1)	" (3)	" (4)	" (4)	" (4)	" (6)	" (9)	" (12)	" (13)	" (14)	" (16)
添加量 ppm対液	100	100	10	50	100	50	20	20	50	50	50
腐食抑制率	84.5	91.4	86.5	92.5	96.5	92.4	94.6	93.7	89.6	86.5	87.2

腐食抑制剤	ポリスルホン (16)	" (17)	" (17)	" (20)	" (20)	" (21)	" (23)	" (25)	" (26)	" (27)	" (28)
添加量 ppm対液	100	20	50	20	50	20	20	50	50	50	50
腐食抑制率	96.5	89.5	94.2	86.5	96.4	94.5	96.2	94.5	93.6	96.8	96.8

試験片、第3表に同じ

腐食液；10%硫酸、液量：鋼板1cm²当り5c.c. 20℃ 100時間、

実施例 6

試験片として黒皮付鉄鋼片(JIS、G3101、
50×50×2.3)を用い塩酸、および硫酸を用
いていわゆるピツクリング処理を行つた条件は次
の通りである。

25%硫酸+5%第1鉄イオン(硫酸第1鉄
として添加)98±1℃ 3分※

※ 8%塩酸+7%第1鉄イオン(塩化第1鉄
として添加)85±1℃ 3分

酸液量：上記試験片2枚に対し酸液350g

結果を第6表にまとめて示すが表中酸洗速度は
20 金属表面の酸化皮膜が完全に落ちるまでに要する
時間を示した。

第 6 表

腐食抑制剤	酸洗液 酸洗条件	添加量 ppm 対全液	腐食抑制率 %	酸洗速度 秒	酸洗液 酸洗条件	添加量 ppm 対全液	腐食抑制率 %	酸洗速度 秒
無し		—		32	—	20	84.5	29
ポリスルホン1		—				20	82.5	32
2		—				—	—	32
3		90	86.5	34		—	—	
4		90	84.2	34		—	—	
5		90	89.5	38		20	84.2	32
7		90	90.4	39		20	84.4	33
8	25%	40	78.6	33	8%	5	81.0	30
9	H ₂ SO ₄	90	90.5	39	HCl	20	85.2	33
10	+5%	90	83.6	35	+7%	30		
11	Fe ⁺⁺	90	85.2	35	Fe ⁺⁺	30	86.3	34
12		40	76.5	32		10	80.6	32
13		90	77.4	32		20	82.2	31
14	98±1℃	90	88.5	38	85±1℃	20	84.6	31
16		40	90.0	40		10	81.5	32
17	3分	60	91.6	40	5分	20	82.5	31
18		90	92.0	41		20	83.6	32
19		90	91.2	40		30	84.1	33
20		90	90.8	39		20	86.2	33
25		90	79.6	36		30	80.1	31
26		90	89.6	37		20	84.2	32
27		90	92.1	40		20	87.6	34
28		90	86.8	35		20	83.6	32
29		50	82.8	36		10	79.4	31
30		80	83.5	34		20	86.4	34

23

実施例 7

大気中で褐色に変色した銅線をポリスルホン(8)および(7)をそれぞれ100ppm含んだ1%塩酸水溶液中に60℃で30秒浸漬後かるく水洗した後、30℃相対湿度100%の条件下で放置した。5

24

(8)を含んだ塩酸で処理した銅線は3日間何ら変化が認められず、(7)の方は5日間何ら変化が認められなかった。一方ポリスルホンを含まない1%塩酸水溶液で同様に処理した銅線は2時間後には褐色に変色した。